



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 199 34 126 A 1

51 Int. Cl. 7:
H 01 L 33/00
H 01 J 1/63
C 09 K 11/80

21 Aktenzeichen: 199 34 126.5
22 Anmeldetag: 23. 7. 1999
43 Offenlegungstag: 25. 1. 2001

DE 199 34 126 A 1

71 Anmelder:
Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische
Glühlampen mbH, 81543 München, DE

72 Erfinder:
Kummer, Franz, Dr., 80797 München, DE;
Zwaschka, Franz, Dr., 85737 Ismaning, DE; Ellens,
Andries, Dr., 81735 München, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

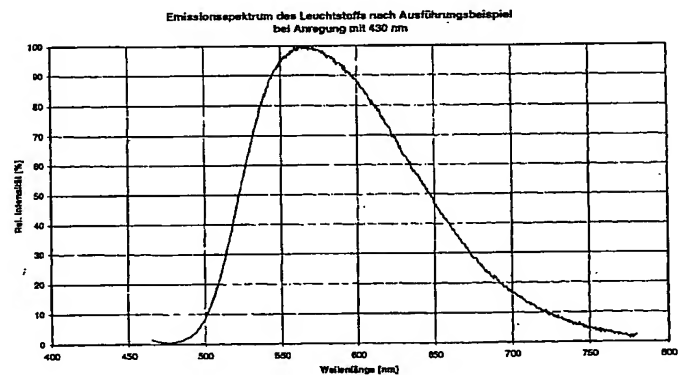
DE 197 56 360 A1
DE 196 38 667 A1
DE 196 25 622 A1
GB 16 00 492
EP 02 08 713 B1
EP 01 42 931 A1

ROBBINS, D.J., et.al.: Single Crystal $Y_3Al_5O_{12}$
 $Y_3Al_5O_{15}$: Tb Phosphor Produced by Ion
Implantation. In: J. Electrochem. Soc.: Solid-
State Science and Technology, Vol. 129, Vol. 4,
1982, S.816-820;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle

57 Ein Leuchtstoff für Lichtquellen, deren Emission im
kurzwelligeren optischen Spektralbereich liegt, hat eine
Granatstruktur $A_3B_5O_{12}$. Er ist mit Ce dotiert, wobei
die zweite Komponente B mindestens eines der Elemente
Al und Ga repräsentiert, und wobei die erste Komponente
A Terbium enthält.
Insbesondere wird ein Granat der Struktur $(Tb_{1-x-y}SE_xCe_y)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ verwendet, wobei
 $SE = Y, Gd, La$ und/oder Lu ;
 $0 \leq x \leq 0,5 - y$;
 $0 < y \leq 0,1$ gilt.



DE 199 34 126 A 1

Die Erfindung geht aus von einem Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um einen gelb emittierenden Granat-Leuchtstoff für die Anregung durch kurze Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich. Als Lichtquelle eignet sich insbesondere eine Lampe (vor allem Leuchtstofflampe) oder eine LED (light emitting diode), die beispielsweise weißes Licht erzeugt.

Stand der Technik

Aus der WO 98/05078 ist bereits ein Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle bekannt. Als Leuchtstoff wird dort ein Granat der Struktur $A_3B_5O_{12}$ eingesetzt, dessen Wirtsgitter als erste Komponente A aus mindestens einer der Seltenen Erdmetalle Y, Lu, Sc, La, Gd oder Sm besteht. Weiter wird für die zweite Komponente B eines der Elemente Al, Ca oder In verwendet. Als Dotierstoff wird ausschließlich Ce eingesetzt.

Aus der WO 97/50132 ist ein sehr ähnlicher Leuchtstoff bekannt. Als Dotierstoff wird dort entweder Ce oder Tb eingesetzt. Während Ce im gelben Spektralbereich emittiert, liegt die Emission des Tb im grünen Spektralbereich. In beiden Fällen wird das Prinzip der Komplementärfarbe (blau emittierende Lichtquelle und gelb emittierender Leuchtstoff) zur Erzielung einer weißen Lichtfarbe verwendet.

Schließlich ist in EP-A 124 175 eine Leuchtstofflampe beschrieben, die neben einer Quecksilberfüllung mehrere Leuchtstoffe enthält. Diese werden durch die UV-Strahlung (254 nm) oder auch durch die kurzwellige Strahlung bei 460 nm angeregt. Drei Leuchtstoffe sind so gewählt, daß sie sich zu weiß addieren (Farbmischung).

Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, der beständig gegen hohe thermische Belastung ist und sich gut für die Anregung im kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich eignet.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Erfindungsgemäß wird ein Leuchtstoff für Lichtquellen, deren Emission im kurzwelligen optischen Spektralbereich liegt, verwendet, der eine Granatstruktur $A_3B_5O_{12}$ besitzt und der mit Ce dotiert ist, wobei die zweite Komponente B mindestens eines der Elemente Al und Ga repräsentiert, wobei die erste Komponente A Terbium enthält. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß sich Terbium (Tb) unter besonderen Umständen, nämlich bei blauer Anregung im Bereich 400 bis 500 nm, als wesentlicher Bestandteil des Wirtsgitters (erste Komponente des Granats) für einen gelb emittierenden Leuchtstoff eignet, dessen Dotierstoff Cer ist. Bisher wurde es in diesem Zusammenhang lediglich als Aktivator neben Cer für die Emission im Grünen in Betracht gezogen.

Dabei kann Terbium als Hauptbestandteil der ersten Komponente A des Granats in Alleinstellung oder zusammen mit mindestens einer der Seltenen Erdmetalle Y, Gd, La u/o Lu verwendet werden.

Als zweite Komponente wird mindestens eines der Elemente Al oder Ga verwendet. Die zweite Komponente B kann zusätzlich In enthalten. Der Aktivator ist Cer.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Granat der Struktur

$(Tb_{1-x-y}SE_xCe_y)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ verwendet, wobei SE = Y, Gd, La und/oder Lu;

$0 \leq x \leq 0,5-y$;

$0 < y < 0,1$ gilt.

Der Leuchtstoff absorbiert im Bereich 400 bis 500 nm und kann so durch die Strahlung einer blauen Lichtquelle, die insbesondere die Strahlungsquelle für eine Lampe oder LED ist, angeregt werden. Gute Ergebnisse wurden mit einer blauen LED erzielt, deren Emissionsmaximum bei 430 bis 450 nm lag. Das Maximum der Emission des Tb-Granat : Ce-Leuchtstoffs liegt bei etwa 550 nm.

Dieser Leuchtstoff eignet sich besonders für die Verwendung in einer weißen LED, beruhend auf der Kombination einer blauen LED mit dem Tb-Granat-Leuchtstoff, der durch Absorption eines Teils der Emission der blauen LED angeregt wird und dessen Emission die übrig bleibende Strahlung der LED zu weißem Licht ergänzt.

Als blaue LED eignet sich insbesondere eine Ga(In)N-LED, aber auch jeder andere Weg zur Erzeugung einer blauen LED mit einer Emission im Bereich 400 bis 500 nm. Insbesondere wird als hauptsächlicher Emissionsbereich 430 bis 450 nm empfohlen, da dann die Effizienz am höchsten ist.

Durch die Wahl von Art und Menge an Seltenerdmetallen ist eine Feineinstellung der Lage der Absorptions- und der Emissionsbande möglich, ähnlich wie dies für andere Leuchtstoffe des Typs YAG : Ce aus der Literatur bekannt ist. In Verbindung mit Leuchtdioden eignet sich vor allem ein Bereich für x, der zwischen $0,25 \leq x \leq 0,5-y$ liegt.

Der bevorzugte Bereich von y liegt bei $0,02 < y < 0,06$.

Der erfindungsgemäße Leuchtstoff eignet sich auch zur Kombination mit anderen Leuchtstoffen.

Figuren

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1 ein Emissionsspektrum eines Tb-Granat-Leuchtstoffs;

Fig. 2 ein Remissionsspektrum eines Tb-Granat-Leuchtstoffs.

Beschreibung eines Ausführungsbeispiels

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist im folgenden dargelegt. Die Komponenten
 9,82 g Yttriumoxid Y_2O_3
 2,07 g Ceroxid CeO_2
 37,57 g Terbiumoxid Tb_4O_7
 26,41 g Aluminiumoxid Al_2O_3
 0,15 g Bariumfluorid BaF_2
 0,077 g Borsäure H_3BO_3
 werden vermischt und in einer 250-ml-Polyethylen-Weithalsflasche mit 150 g Aluminiumoxiddiegeln von 10 mm Durchmesser zwei Stunden lang zusammen vermahlen. Dabei dienen Bariumfluorid und Borsäure als Flußmittel. Die Mischung wird in einem bedeckten Korundtiegel für drei Std. bei 1550°C in Formiergas (Stickstoff mit 2,3 Vol.-% Wasserstoff) gegläht. Das Glühgut wird in einer automatischen Mörsermühle gemahlen und durch ein Sieb von 53 µm Maschenweite gesiebt. Anschließend erfolgt eine zweite Glühung für drei Std. bei 1500°C in Formiergas (Stickstoff mit 0,5 Vol.-% Wasserstoff). Danach wird wie nach der ersten Glühung gemahlen und gesiebt. Der erhaltene Leuchtstoff entspricht der Zusammensetzung $(Y_{0,29}Tb_{0,67}Ce_{0,04})_3Al_5O_{12}$. Er weist eine kräftig gelbe Kör-

perfarbe auf. Ein Emissionsspektrum dieses Leuchtstoffs bei Anregung mit 430 nm und ein Remissionsspektrum des Gesamtsystems sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben.

Beim Einsatz als Leuchtstoff in einer weißen LED zusammen mit GaInN wird ein Aufbau ähnlich wie in WO 97/50132 beschrieben verwendet. Die Remission ist in Fig. 2 gezeigt.

Patentansprüche

1. Leuchtstoff für die Anregung durch eine Strahlungsquelle, deren Emission im kurzwelligen optischen Spektralbereich liegt, mit einer Granatstruktur $A_3B_5O_{12}$, der mit Ce dotiert ist, wobei die zweite Komponente B mindestens eines der Elemente Al und Ga repräsentiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Komponente A Terbium enthält. 10
2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente A überwiegend oder allein durch Terbium gebildet ist. 15
3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Leuchtstoff durch eine Strahlung im Bereich 400 bis 500 nm, insbesondere 430 bis 450 nm, anregbar ist. 20
4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente neben Tb Anteile von Y, Gd, La u/o Lu verwendet. 25
5. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Granat der Struktur $(Tb_{1-x-y}SE_xCe_y)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ verwendet, wobei $SE = Y, Gd, La$ und/oder Lu ; $0 < x < 0,5-y$; $0 < y < 0,1$ gilt. 30
6. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Komponente B zusätzlich In enthält. 35
7. Lichtquelle, die primär Strahlung im kurzwelligen Bereich des optischen Spektralbereichs emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig mittels eines Leuchtstoffs nach einem der vorhergehenden Ansprüche in längerwellige Strahlung konvertiert wird. 40
8. Lichtquelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 400 bis 500 nm, insbesondere 430 bis 450 nm, liegt. 45
9. Lichtquelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als primäre Strahlungsquelle eine blau emittierende Leuchtdiode, insbesondere auf Basis von Ga(In)N, verwendet wird. 50
10. Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - a. Vermahlen der Oxide und Zugabe eines Flußmittels;
 - b. Erstes Glühen in Formiergas; 55
 - c. Mahlen und Sieben;
 - d. Zweites Glühen.

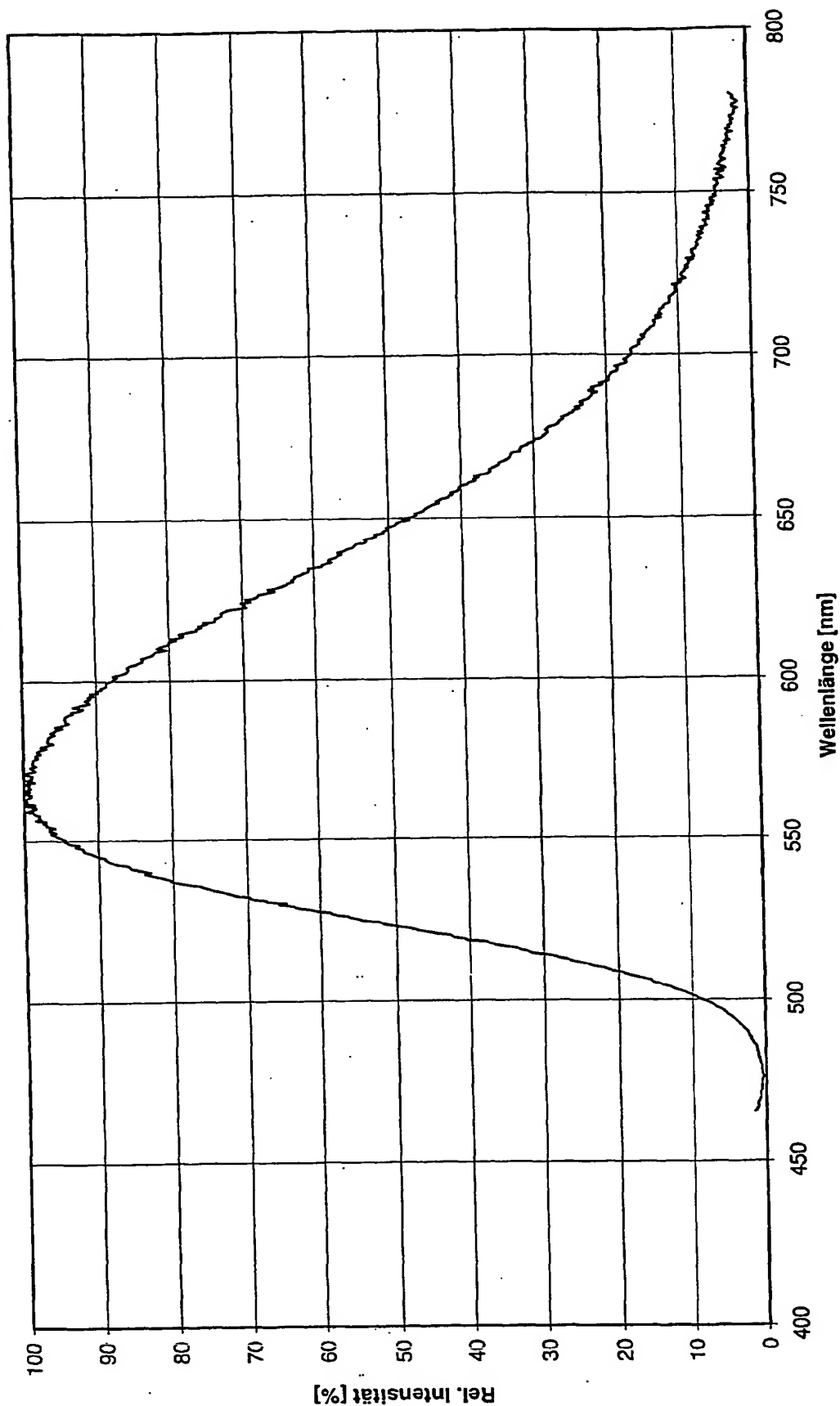
Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

60

65

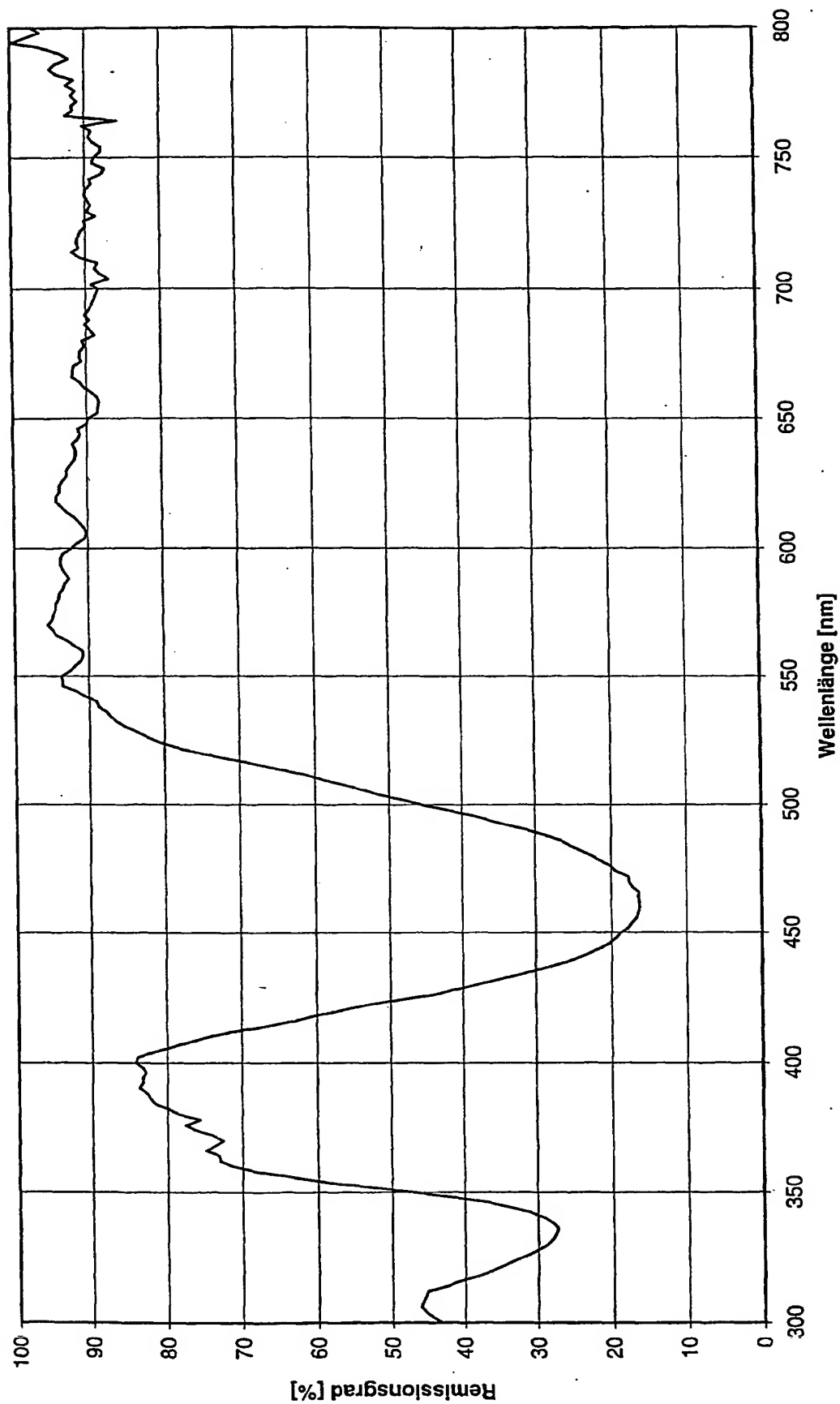
- Leerseite -

Emissionsspektrum des Leuchtstoffs nach Ausführungsbeispiel
bei Anregung mit 430 nm



FIGUR 1

Remissionspektrum des Leuchtstoffs nach Ausführungsbeispiel



FIGUR 2